

Liq. rocket fuel additives to improve vaporisation rate - and burning stability, comprising dispersion of a yellow to black coloured organic cpd. and and organic surfactant in an organic solvent

Patent Assignee: FLATH A

Inventors: BSCHORR O; FLATH A

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3835489	A	19900419	DE 3835489	A	19881018	199017	B

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3835489 A (19881018); DE 815605 A (19880101)

Abstract:

DE 3835489 A

Additive mixts. consisting of (A) one or more yellow to deep black coloured organic cpds. contg. highly conjugated pi-bond systems and whose long wave absorption bands lie in the wavelength range of 350-1200 nm, (B) one or more organic surface active cpds. to lower the surface tension of the following liq. components, and (C) inorganic solvent-or suspension agents for components (A) and (B) and which are pref. chosen from aromatic hydrocarbon, esp. alkynaphthalenes, diphenyls, polyphenyls etc.; aliphatic hydrocarbons, esp. n-hexane, 1-methylpentane etc.; alcohols, esp. methanol, ethanol, 1-propanol etc; liq. phenols esp. alkylarylphenols and mixts. of alkylarylphenols and hydrocarbons that hinder the crystallising out of dyes; ethers, pref. THF, dioxan, phenetols, etc; amines e.g. methylaniline, o-toluidine etc. and methylene chloride, are used in liq. propellants and fuels, esp. in liq. H₂, ammonia, hydrazine, alcohols, amines and/or hydrocarbons, and esp. kerosene, and opt. also the liq. oxidising agent to raise the rate of vapourisation and the rate of combustion, and to improve the stability of burning in rocket combustion chambers of liq. rockets and in high performance combustion units, whereby (i) the wt. ratio (A):(B) = 0.5-10:1, (ii) the amt. of component (C) is sufficient to produce a stable suspension of components (A) and (B) and (iii) the combination of components (A) and (B) is used in an amt. of 2.5-18 wt% w.r.t. the total amt. of propellant or fuel, oxidising agent and additive mixt. introduced into the combustion system.

USE/ADVANTAGE - The additive mixt. combats combustion problems of liq. rockets and esp. overcomes destabilisation of burning bu high- and low-frequency longitudinal and transverse vibrations in the combustion chamber, while increasing the rate of vapourisation and activation of the liq. droplets leaving the injection nozzles into the combustion chamber.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8238633

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 38 35 489 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 38 35 489.6

(22) Anmeldetag: 18. 10. 88

(23) Offenlegungstag: 19. 4. 90

(51) Int. Cl. 5:

C06D 5/00

C 06 B 47/00

C 10 L 1/14

C 10 L 1/22

C 10 L 1/18

// B01F 17/00,

C07C 15/50,15/56,

109/12,C09B 1/00,

3/00,5/00,7/00,11/00,

15/00,17/00,23/00,

47/00,57/00

DE 38 35 489 A 1

(71) Anmelder:

Flath, Alfred, Dr.rer.nat., 8000 München, DE

(61) Zusatz zu: P 38 15 605.9

(72) Erfinder:

Bschorr, Oskar, Dr.rer.nat.; Flath, Alfred, Dr.rer.nat.,
8000 München, DE

(54) Verwendung von Additivmischungen als Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbrennungsstabilität von in Raketenbrennkammern oder Hochleistungsbrennanlagen eingedüsten flüssigen Treib- und Brennstoffen

Additivmischungen, die aus a) organischen Verbindungen mit hochkonjugierten π -Bindungssystemen und langwelligen Hauptabsorptionsbanden im Wellenlängenbereich von ca. 350 bis 1200 nm, b) organischen grenzflächenaktiven Stoffen und c) organischen Lösungs- und Suspensionsmitteln für die Komponenten a und b bestehen, werden als Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeiten sowie der Verbrennungsstabilitäten von flüssigen Treib- oder Brennstoffen und Oxidatoren für Raketentriebwerke oder andere Hochleistungsbrennanlagen, die ebenfalls mit flüssigen Brennstoffen betrieben werden und in denen eine mit Raketentriebwerken vergleichbare durch Energieübertragungsstörungen verursachte Verbrennungsproblematik vorliegt, verwendet. Die Additivmischungen werden gemeinsam mit den Treib- bzw. Brennstoffen und den Oxidatoren unter gleichmäßiger, möglichst symmetrischer Verteilung, geometrisch optimal nach bestimmten, ökonomischen Methoden in die Brennkammer eingedüst. Hochkonjugierte π -Bindungssysteme bewirken wegen ihrer Eigenschaft, Strahlungsenergie auszutauschen, in Kombination mit grenzflächenaktiven Stoffen, schnellere, gleichmäßigere Aktivierungen größerer Anteile von an der Verbrennung beteiligten Molekülen bis zur Stufe des reaktionsbereiten Zustandes, gleichbedeutend mit erhöhter Stabilisierung des Verbrennungsvorganges.

DE 38 35 489 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von aus gelb bis tiefschwarz gefärbten organischen Verbindungen mit hochkonjugierten π -Bindungssystemen, grenzflächenaktiven organischen Stoffen und organischen Lösungs- oder Suspensionsmitteln bestehenden Additivmischungen als Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeiten von flüssigen Treib- und Brennstoffen, gegebenenfalls auch des flüssigen Oxidators sowie zur daraus resultierenden Erhöhung der Stabilität des in Raketenbrennkammern und ähnlichen Hochleistungsbrennanlagen ablaufenden Verbrennungsvorganges.

Allgemein und aus der Patentliteratur ist es zwar bekannt, organische Farbstoffe mit hochkonjugierten π -Bindungssystemen, insbesondere Azofarbstoffe, Disazofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe als Zusatzstoffe zum Anfärben von Treibstoffen, insbesondere Düsentreibstoffen, Vergasertreibstoffen, von Dieselölen, Gasölen und Heizölen etc. für Zwecke der Kennzeichnung, Markierung oder Klassifizierung von Mineralöl- oder Syntheseprodukten zu verwenden (vergleiche auch DE-PS 15 45 246, GB-PS 11 08 981, US-PS 34 76 500, 34 94 714, 40 09 008, 40 49 393, 40 56 367, 40 82 501, 43 15 756, DE-AS 22 11 182, 23 33 358), jedoch ist der einschlägigen Literatur nicht die erfindungsgemäße Verwendung von gefärbten organischen Verbindungen in Kombination mit grenzflächenaktiven Stoffen zu entnehmen, der eine gänzlich andere Aufgaben- und Problemstellung zugrunde liegt.

Ein Problem, welches die Fachwelt bisher noch nicht befriedigend lösen konnte, ist der oftmals nicht störungsfreie Ablauf des Verbrennungsvorganges in den Brennkammern von Flüssigkeitsraketen. Art, Umfang, Ursachen und Auswirkungen jeweils auftretender Störungen können sehr unterschiedlicher, eventuell auch komplexer Natur sein. Paralleles oder aufeinanderfolgendes Auftreten verschiedenartiger Störungen bewirken unter Umständen, bisweilen in synergistischen Effekten, das Ausfallen wichtiger Funktionselemente, sogar Aggregate, die im Falle der Triebwerke für Flüssigkeitsraketen zum Scheitern einer Raumflugmission führen können. Die Vielfältigkeit der Störungsquellen und die sich potentiell aus ihnen ergebenden fehlerhaften Verfahrensabläufe mit ihren negativen technischen und wirtschaftlichen Konsequenzen machen es erforderlich, jedwede Möglichkeit der Beseitigung der Ursachen für die gestörten technischen Funktionen, zumindest aber der Verringerung der Störanfälligkeit der einzelnen Funktionseinheiten voll auszuschöpfen.

Ein relevantes Funktionssystem in Triebwerken für Flüssigkeitsraketen stellen der flüssige Treibstoff bzw. Brennstoff und der flüssige Oxidator in Verbindung mit dem Fördersystem für die genannten Flüssigkeiten, mit den Einspritzvorrichtungen und der Brennkammer dar. In diesem und durch dieses System erfolgt der entscheidende Prozeß bei der Inbetriebnahme einer Rakete, nämlich die Verbrennung. In der Brennkammer treten häufig störende Schwingungen mit bisweilen stark anwachsender Amplitude in den verschiedenen Frequenzbereichen auf, die zu einer Instabilität der Verbrennung mit der möglichen Folge einer Zerstörung des Triebwerks führen können.

Durch Wechselwirkung zwischen dem Brennkammerdruck und dem Einspritzsystem entstehen niederfrequente Schwingungen (Frequenz < 100 Hz, "chugging" = Husten). Diese verschwinden, wenn der Überdruck im Einspritzsystem gleich dem halben Brennkammerdruck oder größer ist. Mit wachsendem Brennkammerdruck und mit wachsendem Förderdruck steigt hingegen die Frequenz der Schwingungen, und ihre Amplitude fällt. Frequenz und Amplitude sind ferner von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Treibstoffe bzw. Treibstoffmischungen sowie von der charakteristischen Länge der Brennkammer abhängig.

Niederfrequente Schwingungen entstehen aus folgendem Grund: Der in die Brennkammer eingespritzte Treibstoff verbrennt nicht sofort, sondern er muß zuerst verdampfen und auf die Zündtemperatur erwärmt werden. Die hierfür benötigte Zeitdifferenz, die sog. Laufzeit ist nach von KÁRMÁN die Ursache der niederfrequenten Schwingungen für den Fall, daß sie einen bestimmten Betrag erreicht oder ihn überschreitet. Die Laufzeit τ ist ja keine Konstante, sondern vom Zustand in der Brennkammer abhängig.

Wenn durch irgendeinen Mechanismus die akustischen Eigenschwingungen der Gassäule in der Brennkammer angeregt werden, entstehen hochfrequente Schwingungen, also Schallwellen (Frequenzen > 1000 Hz, "screaming" = Kreischen). Für die auftretenden Frequenzen gelten dann annähernd die für eine schwingende Gassäule existierenden Gesetze. Die Gassäule in der Brennkammer kann in Richtung der Achse oder senkrecht dazu schwingen entsprechend $N \cdot L = \text{const.}$ für Longitudinalwellen und $N \cdot D = \text{const.}$ für Querschwingungen (N = Frequenz, L = Länge, D = Durchmesser). Am gefährlichsten sind die Querwellen, die im allgemeinen zur raschen Zerstörung des Triebwerkes führen. Die Amplitude der Schwingungen nimmt mit steigendem Druck ab, doch ist die Abhängigkeit schwächer als bei niederfrequenten Schwingungen. Bei kleinen Kammerlängen nimmt die Amplitude mit der Kammerlänge zu, um von einer bestimmten Kammerlänge an wieder kleiner zu werden und schließlich gegen Null zu konvergieren.

In zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten hat man versucht die Erscheinungen der Verbrennungsinstabilität zu analysieren. Eine vollständige mathematische Erfassung des Phänomens konnte zwar bisher noch nicht ermöglicht werden, aber ein gutes qualitatives Verständnis dieser so außerordentlich komplexen Vorgänge vermittelten die Ergebnisse dieser Arbeiten schon. In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeiten von CROCCO, STRAHLE, v. KÁRMÁN und LEVINE hingewiesen. Nach unserer heutigen Vorstellung ist jedes laufende Triebwerk ein vielfältig schwingendes System, bei welchem die in der Brennkammer enthaltene Gasmasse meist mit einem ganzen Spektrum von Schwingungen oszilliert. Um zu verhindern, daß diese Schwingungen über das zulässige Maß hinaus anwachsen, sind verschiedene Methoden in Gebrauch. Beispielsweise hat man bei Flüssigkeitsraketen hinter dem Einspritzkopf Blenden angebracht, die verhindern sollen, daß die eingespritzten Strahlen durch die Schwingungen der Gassäule versprüht und gemischt werden und auf diese Weise den Verbrennungsvorgang negativ beeinflussen. Man nimmt auch an, daß sie über eine Verringerung der Amplitude wirksam werden. Auch hypergolisierende Zusätze in sehr geringen Mengen, wie z. B. Lithiumzusätze zu Ammoniak, können den Chemismus der Verbrennungsreaktion verändern. Jedoch ist ihre Wirkung, zumin-

dest auf hochfrequente Schwingungen noch umstritten.

Um die Problematik des Verbrennungsmechanismus und den Ursachen/Wirkungskomplex der Destabilisierung der Verbrennung in der Brennkammer besser verstehen zu können, ist es zweckmäßig, bestimmte Grundtatsachen aufzuzeigen.

Für die Erzeugung eines wirksamen, schnellen Antriebsstrahles durch Verbrennen des flüssigen Brennstoffes (flüssiger Wasserstoff, Hydrazin, Dimethylhydrazin, flüssiger Ammoniak, Kerosin) mit flüssigem Sauerstoff soll die Verbrennung so schnell und so vollständig wie möglich bei einem möglichst hohen Druck und bei einer möglichst hohen Temperatur erfolgen. Voraussetzung hierfür ist das Einspritzen der beiden Treibstoffkomponenten in die Brennkammer (bis zu mehreren tausend Kilogramm/Sekunde) in einer Weise, daß die Flüssigkeiten fein zerstäubt werden und sich so innig und so schnell wie möglich vermischen. Die Flüssigkeitströpfchen sollten sehr klein und von gleichmäßiger Größe sein, um eine schnelle, kontinuierliche, gleichmäßige und quantitative Verdampfung zu erzielen. Das Treibstoffgemisch muß sofort, wenn die Ventile die Zufuhr zur Brennkammer freigeben, gezündet werden, ohne daß nennenswerte Mengen des kostbaren Stoffes unverbrannt die Düse verlassen oder sich gar erst in der Brennkammer so verteilen und ansammeln, daß eine Explosion eintritt. Die bei der chemischen Reaktion der Treibstoffkomponenten, der Verbrennung, auftretenden Temperaturen liegen in der Größenordnung von einigen tausend Grad, sie müssen deshalb so hoch liegen, weil von der Temperatur die Strahlgeschwindigkeit bzw. Austrittsgeschwindigkeit abhängt, die ja einen möglichst hohen Betrag erreichen soll. Die durch die Verbrennungsreaktion entstehende Energie, insbesondere Wärmeenergie wirkt in einem komplizierten thermodynamischen und reaktionskinetischen Prozeß auf die noch nicht im Verbrennungsstadium befindlichen Flüssigkeitströpfchen ein, heizt sie auf, führt ihre Verdampfung herbei, spaltet die Moleküle und aktiviert sie, führt sie also in einen energetischen Zustand über, der die reaktionsbereite Vorstufe der Verbrennungsreaktion darstellt.

In der Kernzone der Verbrennung wird die Energiedifferenz zwischen den energetisch höher liegenden Elektronentermen der noch nicht umgesetzten Treibstoffmoleküle (inkl. Oxidatormoleküle) und den energetisch tieferliegenden Elektronentermen der in der Verbrennungsreaktion umgesetzten Moleküle primär als elektromagnetische Energie, d. h. als Licht- und Wärmestrahlung frei, wandelt sich aber in der Wechselwirkung mit den Molekülen der der Kernzone unmittelbar benachbarten Zone zu einem bestimmten Anteil in konektive Wärme um (hohe kinetische Energie).

Ein anderer Anteil der primären Strahlungsenergie gelangt in die mittlere und in die äußere Zone bzw. in ausgewählte Bezirke dieser Zonen und tritt in ihnen ebenfalls in Wechselwirkung mit anwesenden Molekülen, die dadurch in höhere die Verbrennung verifizierende Energieniveaus angehoben werden.

Ein weiterer Anteil der primären Strahlungsenergie wird durch die einzelnen Zonen nach außen abgestrahlt, ohne mit den Treibstoffmolekülen in nennenswerte Wechselwirkung getreten zu sein, ist somit aus dem sich abspielenden aktiven Reaktionsgeschehen ausgeschaltet.

Die Höhe der Beträge der einzelnen Energieanteile ist abhängig vom Druck, der Temperatur, der konstruktiven und geometrischen Ausgestaltung der Brennkammer sowie von der chemischen Beschaffenheit und der Molekülgröße der betreffenden Treibstoffe. Sowohl die konektive Wärme als auch die Strahlungsenergie, insbesondere Wärmestrahlung, bewirken eine Verdampfung der flüssigen Treibstoffe und ihre anschließende Molekülpaltung, Aktivierung und Überführung in die Verbrennungsreaktion.

Für den Fall, daß alle oder fast alle in die Brennkammer eingedüsten Treibstoffmoleküle auch der kontinuierlichen Verbrennungsreaktion zugeführt werden könnten durch Aufnahme sowohl der konektiven Wärme als auch der Strahlungsenergie, unter der Voraussetzung einer gegebenen Ausgewogenheit der prozentualen Beträge der einzelnen Energieanteile, würde der Verbrennungsvorgang in der Brennkammer im wesentlichen problemlos und ohne gravierende Störungen ablaufen. Ein solcher, fast ideal zu bezeichnender Verbrennungsmechanismus liegt in der Praxis nur sehr selten vor. Meistens erfolgt die Verbrennung mehr oder weniger unvollständig und unregelmäßig, weil ein – je nach Verbrennungssystem – wechselnder Anteil an Treibstoffmolekülen unverbrannt durch einzelne Verbrennungszonen hindurchströmt oder sich in weniger heißen Randzonen bei eventueller lokaler Wirbelbildung am Verbrennungszentrum vorbeibewegt. Dies führt dann zur Ausbildung der obengenannten Störungen in Form der niedrig- und hochfrequenten Schwingungen; ferner werden infolge des geringeren Umsatzes die Verbrennungsgeschwindigkeit sowie die Temperatur der Brenngase verbunden mit einem Verlust an kinetischer Energie und Strahlaustrittsgeschwindigkeit reduziert.

Die Ursache für diesen unvollständigen und inhomogenen Verbrennungsablauf ist darin zu sehen, daß der Anteil an aufzunehmender Strahlungsenergie, die vom Zentrum des Verbrennungsraumes aus auf die sich diesem Zentrum annähernden, noch nicht umgesetzten Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle des Treibstoffes übertragen werden soll, zu gering ist, um diese Moleküle in den aktivierten, reaktionsbereiten Energiezustand zu bringen. Auch die in den Randzonen befindlichen unumgesetzten Moleküle treten nur in ungenügendem Maße in Wechselwirkung mit der an sich wirkungsvollen Strahlungsenergie. In ihrer Intensität ist diese nämlich schon geschwächt durch ihre teilweise Umwandlung in konektive Wärme. Die in den Bereich oberhalb der Randzonen abgestrahlte Energie bleibt zudem ungenutzt.

Obwohl der Anteil an sekundär gebildeter konektiver Wärmeenergie relativ hoch ist, erfolgt durch diese dennoch keine vollständige Verdampfung der Flüssigkeitströpfchen, Spaltung der Gasmoleküle und Aktivierung ihrer Spaltprodukte. Insbesondere nehmen diejenigen Flüssigkeitströpfchen oder Gasmoleküle, die sich in den vom Verbrennungszentrum, von der heißesten Zone entfernt liegenden Zonen und Randzonen befinden, nur wenig konektive Wärme auf, weil diese mit zu geringer Geschwindigkeit übertragen wird. Im Hinblick auf die konektive Wärmeübertragung erreicht die Laufzeit τ (Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt des Eindüsens des Treibstoffes und dem Zeitpunkt des Erreichens der Zündtemperatur des Treibstoffes. In diesem Zeitraum muß die Verdampfung und die Aufheizung des Treibstoffes erfolgen) zu hohe Werte, um in der Kernzone der Verbrennung noch zur Reaktion gebracht werden zu können. Wie oben bereits erwähnt, stellen die nicht

umgesetzten Treibstoffmoleküle in ihrer physikalischen Heterogenität (Unterschiedlichkeit in der Tröpfchengröße, in der Temperatur und im Grad der Aktivierung) die Ursache für die Ausbildung der störenden mechanischen Schwingungen dar, die den Verbrennungsvorgang insgesamt destabilisieren.

Die dargelegte Problematik, die dem realen Verbrennungsmechanismus zugrunde liegt, impliziert auch schon die Aufgabenstellung. Nach Erkennen der wahrscheinlichen Ursachen der Destabilisierung oder Verbrennung in der Brennkammer eines Raketentreibwerkes ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Methode zur Verfügung zu stellen, die geeignet ist, die Entstehung der genannten, die Verbrennung destabilisierenden niederfrequenten und hochfrequenten Longitudinal- und Querschwingungen auszuschalten, zumindest aber die Schwingungsamplitude unterhalb der Schädlichkeitsgrenze zu halten. Die Lösungen dieser Aufgabe durch konstruktive Maßnahmen, beispielsweise in der Anordnung und Ausgestaltung bestimmter Vorrichtungselemente der Brennkammer oder des Treibstoffeindüsungssystems oder auch durch Veränderungen der Brennkammergeometrie gegenwärtig weitgehend ausgeschöpft sind und auch nicht zu dem erwünschten durchgehenden Erfolg geführt haben, stellt sich insbesondere die spezielle Aufgabe, auf physikalisch-chemischem Wege den Verbrennungsvorgang so zu beeinflussen, daß er über eine schnellere und allseitig gleichmäßig starke Aufheizung der die Einspritzdüsen verlassenden Flüssigkeitströpfchen mit deren nachfolgender schneller und vollständiger Verdampfung und Aktivierung möglichst aller entstandenen Gasmoleküle in den reaktionsbereiten Zustand, insgesamt eine Stabilisierung erfährt.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von in das flüssige Treibstoff- bzw. Brennstoff/Oxidator-System einzubringenden Additivmischungen, bestehend aus

- 20 a) einer oder mehreren von gelb bis tiefschwarz gefärbten organischen Verbindungen, die hochkonjugierte π -Bindungssysteme enthalten und deren langwellige Hauptabsorptionsbanden im Wellenlängenbereich von ca. 350 bis 1200 nm liegen,
- b) einem oder mehreren organischen grenzflächenaktiven Stoffen zum Zwecke der Verringerung der Oberflächenspannung der nachstehend genannten Flüssigkeiten und
- 25 c) organischen Lösungs- oder Suspensionsmitteln für die Komponenten a und b, insbesondere aus der Reihe Methylenechlorid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Heptan, Octan, n-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, Hexanole, Heptanole, Octanole, Toluol, Xylole, Nitrobenzol, Benzylalkohol, Mesitylen, Äthylbenzol, n-Propylbenzol, Cumol, n-Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol, p-Cymol, flüssige Phenole, Fettamine, Ätheramine u. a.

gelöst. Das Mengengewicht der Komponenten a und b zu einander beträgt — in Gewichtsteilen — ca. 0,5 bis 10 : 1.

Die als Lösungs- oder Suspensionsmittel für die beiden Komponenten a und b fungierende Komponente c wird in einer Menge eingesetzt, ausreichend um eine vollständige Lösung oder stabile Suspension der beiden Komponenten herzustellen. Die Kombination der beiden Komponenten a und b ist im Verbrennungssystem in einer Menge von 2,5 bis 18 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Brennkammer eingedüsten Treib- bzw. Brennstoffes, des Oxidators und der vorgenannten jeweiligen Additivmischung, enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Additivmischungen sind als Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und der Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbrennungsstabilität von flüssigen Treib- oder Brennstoffen (inkl. Oxidatoren) in Raketentreibwerken geeignet (Komponente c: vergleiche Anspruch 1). Aber auch in anderen Hochleistungsbrennanlagen, wie Düsentriebwerken, allgemeine Gasturbinen, Hochtemperaturöfen und -feuerungsanlagen, beispielsweise Schmelzöfen, Müllverbrennungsanlagen, chemischen Hochtemperaturreaktoren etc. in denen ähnliche Störungen, resultierend aus Verbrennungsinstabilitäten, mit schädlichen Wirkungen, wie Lärm oder Materialverschleiß auftreten können, lassen sich diese Additivmischungen erfolgversprechend verwenden.

Alle flüssigen Treib- und Brennstoffe (inkl. Oxidator) bzw. Treib- und Brennstoffmischungen für Raketentreibwerke und andere Hochleistungsbrennanlagen, die im praktischen Betrieb zur Ausbildung von Verbrennungsinstabilitäten mit auftretenden schädlichen Schwingungen neigen, erfahren durch die Inkorporation der erfindungsgemäß verwendbaren Additivmischungen prinzipiell eine Verbesserung ihrer Verbrennungsstabilitäten bzw. völlige Ausschaltung von auf unvollständiger Verbrennung beruhenden Störungen. Diese Additivmischungen werden im genannten Sinn, insbesondere in den folgenden, häufig verwendeten, flüssigen, teilweise kryogenen Treibstoffen oder Treibstoffgemischen wirkungsvoll eingesetzt: flüssiger Wasserstoff, flüssiger Sauerstoff, Hydrazin, unsymmetrisches Dimethylhydrazin, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Kerosin, flüssiger Ammoniak.

Die den Ansprüchen 2 bis 19 zu entnehmenden bevorzugten und besonders vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung verdeutlichen die in ihr enthaltenen Möglichkeiten der mannigfaltigen Ausgestaltung. Diese ist aber erforderlich, weil auch die zu erzielenden erwünschten Wirkungen im Rahmen der zu lösenden Aufgabe mitunter abgestuft sein müssen, wegen der Verschiedenartigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Anwendungsbreite der jeweils einzusetzenden Treib- und Brennstoffe sowie der unterschiedlichen physikalischen Gegebenheiten im Verbrennungsprozeß, bedingt durch die jeweiligen konstruktiven Besonderheiten der Brennkammern.

Die Einführung der erfindungsgemäß verwendeten Kombinationen der beiden Gemischkomponenten a und b in das flüssige Treibstoff- bzw. Brennstoff/Oxidator-System beeinflußt den Chemismus des Verbrennungsvorganges in der Brennkammer entscheidend in Richtung weitestgehender Ausschaltung (Amplitudenverringerung) der niederfrequenten und der hochfrequenten Schwingungen. Die beiden Komponenten wirken in dem System synergistisch: Die Komponente a verstärkt insgesamt die Wirkung des Anteils an Strahlungsenergie beträchtlich, die Komponente b setzt die Oberflächenspannung der Flüssigkeitströpfchen und somit die Ver-

dampfungswärme herab. Daraus resultieren

1) ein schnelleres, gleichmäßigeres und vollständigeres Verdampfen der Flüssigkeitströpfchen innerhalb einer kürzeren Laufzeit τ sowohl durch Aufheizen mittels Strahlungsenergie als auch durch Herabsetzen der Verdampfungsenergie infolge Verminderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeitströpfchen,
 5
 2) eine schnelle, allseitig in allen Zonen der Vermischung und Verbrennung gleichmäßige starke Aufheizung der nach 1) entstandenen Gasmoleküle auf den aktivierte, reaktionsbereiten Zustand der Zündtemperatur innerhalb der Laufzeit τ unter der gegebenen Voraussetzung des hohen Betrages für den Temperaturgradienten der Zeit und des Weges.

10
 Der durch die Verwendung der Komponenten a in flüssigen Treibstoffen ausgelöste Wirkungsmechanismus beruht auf gewissen, physikalisch-chemisch begründeten Eigenschaften der farbigen Verbindungen, die sich aus deren Molekülstruktur ableiten lassen.

15
 Dieser Wirkungsmechanismus und seine Ursachen werden im folgenden zweckmäßigerweise näher erläutert. Zum besseren Verständnis des Wesens der Erfindung kann auf diesbezügliche detaillierte Ausführungen nicht verzichtet werden.

20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 Die farbigen organischen Verbindungen enthalten bekanntlich durchwegs hochkonjugierte π -Bindungssysteme (konjugierte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme [chromophore Gruppen, gegebenenfalls kombiniert mit auxochromen Gruppen]). Diese verleihen dem Molekül die Eigenschaft, im langwelligen UV-Bereich, im sichtbaren und/oder ultraroten Spektralbereich die elektromagnetische Strahlung zu absorbieren, zu emittieren und zu reflektieren (auch Fluoreszenz). Die Wellenlänge λ_{max} für die Hauptabsorptionsbande der jeweiligen farbigen organischen Verbindung wächst einerseits mit der Anzahl der Doppelbindungen in der nicht unterbrochenen Resonanzkette, andererseits mit dem Grad der Delokalisierung der π -Elektronen in der konjugierten Kette. Beispielsweise absorbieren die erfindungsgemäß verwendeten Cyaninfarbstoffe bei wesentlich größeren Wellenlängen als die erfindungsgemäß verwendeten symmetrischen 1, ω -Diphenylpolyene bei gleicher Anzahl π -Bindungen in den beiden zu vergleichenden konjugierten Ketten. Der Grund für die Wellenlängendifferenz ist darin zu sehen, daß die π -Elektronen im Diphenylpolyenmolekül einen relativ niedrigen Delokalisierungsgrad aufweisen, während sie im Cyaninfarbstoffmolekül, welches als positiv geladenes Ion vorliegt, infolge der symmetrischen Verteilung der positiven Ladung (symmetrische Ladungsresonanz) über das ganze Molekül hinweg quasi vollständig delokalisiert sind, sich im Zustand eines sich entlang der Kette frei beweglichen eindimensionalen Elektronengases befinden. Die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten π -Elektronengasterm des Grundzustandes und dem ersten angeregten Term (1. Elektronensprung), in welchem sich das Sprungelektron nach dem Sprung bewegt, ist bei den Cyaninfarbstoffen kleiner als bei den 1, ω -Diphenylpolyenen. Der Sprung eines π -Elektrons eines Diphenylpolyenmolekuls in den ersten angeregten Zustand ist energetisch aufwendiger, weil der oberste durch das π -Elektron besetzte Energieterm des Grundzustandes im Diphenylpolyenmolekül um den Betrag der Delokalisierungsenergie unter dem entsprechenden Term im Zustand des eindimensionalen Elektronengases liegt (Stönergie V_0 des KUHN'schen Elektronengases). Demzufolge absorbieren also die Diphenylpolyene bei kürzeren Wellenlängen, die Cyanine bei größeren Wellenlängen. Der Vergleich dieser beiden Verbindungsklassen macht deutlich, daß die Lage der Hauptabsorptionsbanden nicht nur durch die Kettenlänge des jeweiligen konjugierten π -Bindungssystems bestimmt ist, sondern auch durch die Besonderheiten des molekularen Aufbaues des Molekülgerüsts. In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß organische Moleküle mehr oder weniger komplizierten Aufbaues mit π -Bindungssystemen zwei oder mehr anregbare konjugierte Resonanzketten in verschiedenen gerichteten Molekülachsen aufweisen können; diese Strukturgegebenheit drückt sich durch das Auftreten von mehr als einer Absorptionsbande aus. Je nach Wellenlängendifferenz der Maxima können die ihnen zugehörigen Banden zueinander in Superposition stehen, so daß ein bereits, sich über einen größeren Wellenlängenbereich erstreckendes Absorptionsspektrum resultiert. Für die erfindungsgemäße Verwendung der Verbindungen mit hochkonjugierten π -Bindungssystemen ist es auch von Bedeutung, daß mit länger werdender Resonanzkette die Absorptionsstärke der betreffenden Moleküle für elektromagnetische Strahlung zunimmt (Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten und der Oszillatorenstärke), durchaus einleuchtend, weil mit größerer Kettenlänge auch der Wirkungsquerschnitt des Moleküls und somit die Trefferwahrscheinlichkeit, d. h. die Wechselwirkung der Photonen mit den Molekülelektronen effektiver wird. Die genannten physikalischen Moleküleigenschaften beruhen, wie unschwer zu erkennen ist, auf anwendbar exakten Gesetzmäßigkeiten. Deshalb und auf Grund der Mannigfaltigkeit der verschiedenenartigen Molekülstrukturen ist im Rahmen der Erfindung die Anwendung zahlreicher Varianten zur Lösung der gestellten Aufgabe möglich. Es können scharfe Differenzierungen und Abstufungen in der Art und Stärke der erwünschten technischen Wirkungen erzielt werden, so daß eine Flexibilität in der Anpassung an die jeweiligen, oft unterschiedlichen technischen Erfordernisse und schon vorhandenen Gegebenheiten, wie Brennkammergeometrie, Einspritzgeschwindigkeiten und -drücke für die flüssigen Treibstoffe und den Oxidator, chemische Zusammensetzungen der Treib- und Brennstoffe, Temperaturdifferenzen, Brennkammerdrücke etc. gewährleistet ist.

60
 65
 Die mit den erfindungsgemäß verwendeten Additivmischungen in das flüssige Treibstoff- bzw. Brennstoff/Oxidator-System in möglichst gleichmäßiger Verteilung eingebrachten gefärbten organischen Verbindungen mit hochkonjugierten π -Bindungssystemen, deren langwellige Hauptabsorptionsbanden im Wellenlängenbereich von 350 bis 1200 nm liegen, bewirken bei der Verbrennung im gesamten Brennkammerraum durch ihre Eigenschaft der intensiven Strahlungsabsorption, -emission und -reflexion eine beachtliche, sprunghafte Verstärkung des effektiven Anteils an zur Verfügung stehender und zu verwertender Strahlungsenergie (Licht- und Wärmestrahlung) gegenüber dem Anteil an konvektiver Wärme, verglichen mit flüssigen Treibstoff/Oxidase-Gemischen, die solche Stoffe nicht enthalten. Eine Destabilisierung des Verbrennungsprozesses kann auf diese

Weise weitgehend verhindert werden.

Die Moleküle der farbigen organischen Verbindungen mit hochkonjugierter π -Bindungssystemen befinden sich nach ihrem mit den grenzflächenaktiven Stoffen gemäß Komponente *b* gemeinsamen Einbringen in das Treibstoff- bzw. Brennstoff/Oxidator-Gemisch in diesem in der Brennkammer in gleichmäßiger Verteilung und der erforderlichen Konzentration. Verglichen mit den Treibstoff- bzw. Brennstoff- und den Oxidatormolekülen haben die Moleküle der farbigen Verbindungen eine beachtliche Größe, gleichbedeutend mit einem großen Wirkungs- bzw. Einfangquerschnitt sowie einer größeren Trefferwahrscheinlichkeit für Photonen.

Diese Moleküle absorbieren somit insgesamt einen größeren Anteil der aus dem heißen Verbrennungszenrum stammenden Primärstrahlung, bis zu einem gewissen Grad auch den Anteil, der sonst in unmittelbarer Nähe des Verbrennungszentrums in konvektive, nur langsam transportierbare Wärme umgewandelt würde. Ferner absorbieren sie noch einen Anteil derjenigen Licht- und Temperaturstrahlung, die anderenfalls ungenutzt ohne nennenswerte Wechselwirkung mit den Treibstoff- bzw. Brennstoff/Oxidatormolekülen durch die einzelnen Gemischzonen hindurch nach außen abstrahlen würde. Die von den Molekülen der farbigen organischen Verbindungen absorbierte Strahlung wird wieder emittiert als Sekundärstrahlung, die ihrerseits entweder die sie umgebende flüssige oder gasförmige Treibstoffphase aufheizt und aktiviert auf die Energiedichte des reaktionsbereiten Zustandes oder auf jeweils andere farbige Moleküle entsprechend Komponente *a* übertragen wird. Es erfolgt wiederum Absorption und Emission, wobei ein Teil der emittierten Strahlung, wie schon dargelegt, für die Aufheizung der Treibstoffpartikel, ein anderer Teil für die Übertragung auf die Moleküle der farbigen Verbindungen zur Verfügung steht. Dieser Vorgang wiederholt sich allseitig beliebig oft nach Maßgabe der zur Verfügung stehenden Moleküle der farbigen Verbindungen gemäß Komponente *a*. Die bei der Verbrennung primär entstehende Strahlungsenergie wird auf diese Weise ohne wesentliche Verluste gleichmäßig und sehr schnell (Lichtgeschwindigkeit) nach allen Richtungen vom Zentrum der Verbrennung aus über die als Strahlungsüberträger fungierenden farbigen organischen Moleküle an die in allen Verbrennungszonen, auch in den Randzonen befindlichen Treibstoffpartikel zu deren Aufheizung und Aktivierung weitergegeben. Der Anteil der konvektiven Wärme, der sich vom Verbrennungszentrum aus ohnehin viel zu langsam fortbewegt, um die Treibstofftröpfchen oder -gase noch vor ihrem Eintreffen in den Reaktionszonen aufzuheizen und zu aktivieren zu können, wird geringer zugunsten des Anteils an Strahlungsenergie. Gleichfalls wird der Anteil an Strahlungsenergie, der bei Fehlen der Komponente *a* ungenutzt nach außen abstrahlt, durch die Anwesenheit der Moleküle der Komponenten *a* in allen, auch in den Randzonen der Verbrennung wieder stärker in den Aufheiz- und Aktivierungsvorgang einbezogen, indem entsprechend der statistischen räumlichen Verteilung der Strahlungsenergie ein bestimmter Prozentsatz derselben wieder in die Richtung des Reaktionsknäuels zurückemittiert wird. Ein bestimmter Anteil der im Verbrennungszentrum entstehenden primären Strahlungsenergie wird von den Molekülen der Komponente *a* nicht absorbiert, sondern reflektiert. Auch dieser Anteil kann im Sinne einer Aktivierung der flüssigen und gasförmigen Treibstoffe bzw. der Oxidatoren noch wirksam werden.

Die Anwesenheit der Verbindungen der Komponenten *a* in den Treibstoff- bzw. Brennstoff-Oxidatorgemischen der Brennkammer bedeutet die Bildung eines korrespondierenden Systems von gleichmäßig verteilten absorbierenden, emittierenden und reflektierenden Temperatur- und Lichtstrahlern, die jeder für sich in seinem Bereich ein allseitig Strahlung aufnehmendes und aussendendes Zentrum darstellen. Insgesamt bewirkt dieses System, wie nach den vorstehenden Ausführungen leicht einzusehen ist, eine beachtliche Konzentration und Verstärkung der Strahlenenergie über den gesamten Bereich des Reaktionsgeschehens hinweg. Dieser erzielte Effekt hat eine gleichmäßige Verdampfung, eine Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit, des Umsatzes an Treibstoff bzw. Brennstoff (einschließlich Oxidator) und somit der Verbrennungsgeschwindigkeit zur Folge. Daraus resultieren letztlich eine Erhöhung der Temperatur und somit der Geschwindigkeit des Austrittsstrahles. Insgesamt wird die angestrebte Stabilisierung der Verbrennung unter gleichzeitiger Verminderung der störenden und gefährlichen akustischen Schwingungen erreicht.

Für die erfindungsgemäße Verwendung eignen sich als Komponente *a* prinzipiell alle gefärbten organischen Verbindungen, die hochkonjugierte π -Bindungssysteme mit Hauptabsorptionsbanden im Bereich von 350 bis 1200 nm enthalten. Es sind dies im allgemeinen Verbindungen mit den folgenden Komplementärfarben: gelblichgrün, gelb, gelborange, orange, orangerot, rot, purpur, violett, indigoblau, blau, blaugrün, grün, schwarz. Die ihnen zuzuordnenden Spektralfarben sind, vom UV-Bereich ausgehend: violett (gelblichgrün), blau(gelb), grünlichblau(orange), bläulichgrün(rot), grün(purpur), gelblichgrün(violett), gelb(blau), orange(grünlichblau), rot(bläulichgrün). Es schließt sich der Ultrarotbereich an. Schwarzfarbige Verbindungen absorbieren bekanntlich nahezu die gesamte sichtbare Strahlung und zumeist auch Bereiche der Ultrarotstrahlung.

Da mit Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden in Richtung längerer Wellen die Absorptionsstärke (molarer Extinktionskoeffizient und Oszillatorenstärke) und somit auch die Emissionsstärke zunimmt, wird im Hinblick auf die Erzielung möglichst hoher Strahlungsintensität und Energiedichte die Anwendung farbiger organischer Verbindungen in der nachstehenden Reihenfolge ihrer Komplementärfarben rot \rightarrow violett \rightarrow blau \rightarrow blau-grün \rightarrow schwarz ansteigend effektiver. Bei den in Raketentriebwerken für flüssige Treibstoffe herrschenden Verbrennungstemperaturen bis zu 4000°C erfolgt dann zudem noch ein sprunghafter Anstieg der Intensität der Emissionsstrahlung mit Verschiebung des Bandenmaximums nach kürzeren Wellenlängen. Für bestimmte Triebwerksysteme mit bestimmten Treibstoffkombinationen, in denen beispielsweise die Instabilität der Verbrennung und die damit verbundene Ausbildung störender akustischer Schwingungen stärker und von solcher Art sind, daß ihre Beseitigung nur durch intensivste energetisch breitgefächerte Strahlung im längerwelligen Spektralbereich (breites Absorpt.-Spektr.) erfolgen kann, ist es zweckmäßig und günstig schwarzfarbige oder bläulichgrüne bis violette bis rotfarbene organische Verbindungen bzw. derartige Farbstoffe wechselnder Konzentration, in das Treibstoff- bzw. Brennstoff-/Oxidatorsystem einzuführen. In anderen Fällen wiederum, in welchen energiereichere Strahlung aber von geringerer Intensität erforderlich ist, sind farbige Verbindungen oder Farbstoffe zu verwenden mit Hauptabsorptionsbanden im kürzerwelligen Spektralbereich. Je nach spezieller Aufgabe können

auch Kombinationen von zwei oder mehr farbigen Verbindungen bzw. Farbstoffen mit spezifischen, sich ergänzenden Spektren zur Anwendung kommen, wenn ein bestimmter selektiver Bereich der Absorption, Emission oder Reflexion erforderlich ist, um eine spezielle Destabilisierung der Verbrennung beseitigen zu können.

Die in die Reaktionszonen der Verbrennung inkorporierten farbigen organischen Verbindungen bzw. Farbstoffe sind in den Bereichen sehr hoher Temperaturen der chemischen Veränderung unterworfen. In Abhängigkeit von ihrem molekularen Aufbau werden sie nach Eintritt in die Zonen unterschiedlich hoher Temperaturen mehr oder weniger schnell in einen graphitähnlichen, mikrokristallinen Pyrokohlenstoff oder in Rußpartikelchen umgewandelt. Ihre Eigenschaft als Temperatur- oder Lichtstrahler zu fungieren, verlieren sie deshalb aber nicht. Vielmehr ist der graphitähnliche Kohlenstoff oder Ruß als sog. schwarzer Körper einer der intensivsten Energiestrahler überhaupt, ganz abgesehen davon, daß die farbigen Verbindungen noch vor ihrer pyrolytischen Umwandlung in elementaren Kohlenstoff als beispielsweise rote, violette, blaue, bläulichgrüne etc. Energiestrahler ihre Wirksamkeit voll entfalten und ihr Übergang zum schwarzen Strahler bei Aufrechterhaltung ihrer strahlenden Funktion innerhalb einer extrem kurzen Wirkungsdauer doch kontinuierlich erfolgt, wobei die Emissionsstrahlung an Intensität und spektraler Breite zunimmt und ihr Maximum erreicht, wenn der beim jeweiligen Verbrennungsvorgang mögliche und für ihn durch die chemische Struktur des Strahlers bedingte, spezifische, optimale Grad an schwarzer Strahlung vorliegt. Somit wird durch die neue technische Lehre gleichzeitig auch das Problem mitgelöst, einen maximale, wirksame Strahlungsenergie aussendenden schwarzen Körper bzw. schwarzen Strahler in Form von gleichmäßig und feinstverteiltem elementaren graphitähnlichen oder rußartigen Pyrolysekohlenstoff in das Treibstoff- bzw. Brennstoff-/Oxidatorsystem einer Brennkammer einzubringen. Die Inkorporierung findet statt über die in das Gemisch primär einzuführende Stufe der organischen farbigen Verbindungen bzw. Farbstoffe, die in ihrer Funktion als farbige Strahler eine bereits sehr effektive Vorstufe des schwarzen Strahlers darstellen. Zwar würden auch andere organische Verbindungen, die keine hochkonjugierten π -Bindungssysteme enthalten, bei sehr hohen Temperaturen im Treibstoff- bzw. Brennstoffgemisch pyrolytisch in elementaren Kohlenstoff, d. h. in einen schwarzen Körper (Strahler) umgewandelt werden, jedoch würde in dem Zeitraum bis zu dessen Entstehung keine Verstärkung der Strahlung erfolgen können, wie dies bei der erfundungsgemäßen Verwendung der Komponente a der Fall ist. Diese fungiert sofort bei ihrem Eintritt in die Brennkammer als farbiger Strahler, ein für die Stabilisierung der Verbrennung relevantes Erfordernis. Gemäß der Erfahrung können ohnehin auch dunkle, fast schwarze Farbstoffe verwendet werden, die sich von einem idealen schwarzen Strahler nur noch geringfügig unterscheiden.

Das Einbringen von nur ausschließlich Kohlenstoffteilchen in die Brennkammer gemeinsam mit den Treib- bzw. Brennstoffen und Oxidatoren zum Zwecke der Anwesenheit von schwarzen Körpern bzw. schwarzen Strahlern in sämtlichen Reaktionszonen wäre im Hinblick auf eine optimale Stabilisierung der Verbrennung erstrebenswert. Die Schwierigkeit, diesen Weg zu beschreiten, liegt aber darin, daß die Kohlenstoffteilchen in den einzudüsenden Suspensionen meistens unterschiedliche Größen haben, nicht fein genug verteilt sind, und zu Agglomerationen neigen. Dieser Umstand schließt aber die Möglichkeit einer unzulänglichen Stabilisierung der Verbrennung ein.

Wie oben schon erwähnt worden ist, eignen sich als Komponente a prinzipiell alle gefärbten organischen Verbindungen bzw. Farbstoffe, die hochkonjugierte π -Bindungssysteme mit Hauptabsorptionsbanden im Bereich von 350 bis 1200 nm enthalten. Beispielsweise können die folgenden Verbindungs- und Farbstoffklassen verwendet werden: Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Chinacridonfarbstoffe, Phthaleinfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Polymethinfarbstoffe, Indigofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Benzanthronfarbstoffe, Anthanthronfarbstoffe, Carbazolfarbstoffe, Carotinoide, Dibenzpyrenchinone, Polyphenylene, Tetracarboximidfarbstoffe, Phthalocyanine, Polyacetylene u. ä.

Es werden nachstehend farbige organische Verbindungen bzw. Farbstoffe genannt, die sich aufgrund ihrer chemischen Struktur und darauf beruhenden Eigenschaft der Licht- und Temperaturstrahlung als besonders vorteilhaft und wirksam im Sinne der erfundungsgemäßen Verwendung und Lösung der Aufgabe erweisen. Es sind dies:

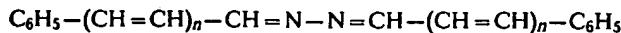
1) Die symmetrischen 1,ω-Diphenylpolyene der allgemeinen Formel



worin n 4 bis 8 bedeutet.

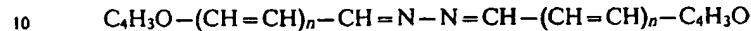
- a) Das Diphenyloctatetraen
(Absorptionsmaxima: 361 nm, 378 nm, 402 nm; Komplementärfarbe: gelb).
- b) Das Diphenyldekapentaen
(Absorptionsmaxima: 380 nm, 397,5 nm, 423 nm; Komplementärfarbe: gelborgane).
- c) Das Diphenyldodekahexaen
(Absorptionsmaxima: 400 nm, 417 nm, 443 nm; Komplementärfarbe: braunorange).
- d) Das Diphenyltetradekahptaen
(Absorptionsmaxima: 412 nm, 434 nm, 462,5 nm; Komplementärfarbe: kupferbronzefarben).
- e) Das Diphenylhexadekaoctaen
(Absorptionsmaxima: 428 nm, 450 nm, 480 nm; Komplementärfarbe: blaustückigkupferrot).

2) Die symmetrischen Diphenylpolyenalaazine der allgemeinen Formel



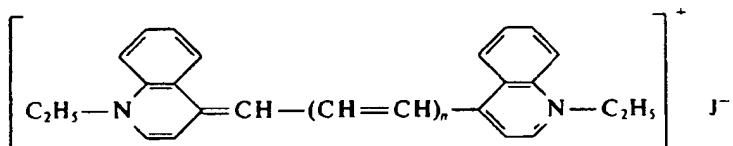
worin n 2 bis 4 bedeutet.

- a) Das Diphenylpentadienalazin
(Absorptionsmaximum: 383 nm; Komplementärfarbe: goldgelb).
- b) Das Diphenylheptatrienalazin
(Absorptionsmaximum: 415 nm; Komplementärfarbe: rotorange).
- c) Das Diphenylnonatetraenalazin (Absorptionsmaximum: 448 nm; Komplementärfarbe: blaustrichig-kupferrot).
- 3) Die symmetrischen Difurylpolyenalazine der allgemeinen Formel



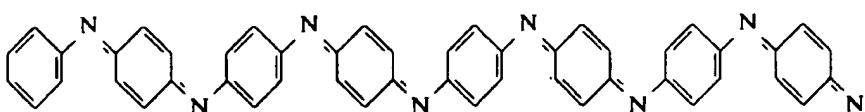
worin n 1 bis 4 bedeutet.

- a) Das Difurylacroleinazin
(Absorptionsmaximum: 380 nm; Komplementärfarbe: gelb).
- b) Das Difurylpentadienalazin
(Absorptionsmaximum: 410 nm; Komplementärfarbe: goldgelborgane).
- c) Das Difurylheptatrienalazin
(Absorptionsmaximum: 439 nm; Komplementärfarbe: kupferbronzeefarbig).
- d) Das Diphenylnonatetraenalazin
(Absorptionsmaximum: 467 nm; Komplementärfarbe: blaustrichigkupferrot).
- 4) Die Cyaninfarbstoffe der allgemeinen Formel

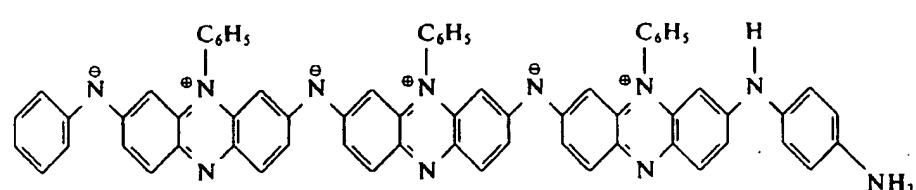


30 worin n 1 bis 4 bedeutet, insbesondere das Kryptocyanin mit $n=1$ (1,1'-Diäthyl-4,4'-Carbocyaninjodid). Das Kryptocyanin ist ein wirksamer Sensibilisator für Rot und Ultrarot.
(Absorptionsmaximum: ca. 830 nm; Komplementärfarbe: rotstrichig-schwarz).

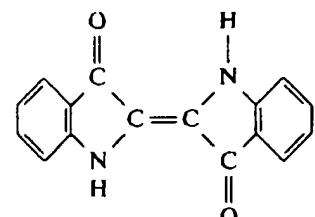
5) Der tiefgrüne Farbstoff Pernigranilin der folgenden Formel:



6) Der Farbstoff Anilinschwarz (ein inneres Phenylphenazoniumsalz) der folgenden Formel:

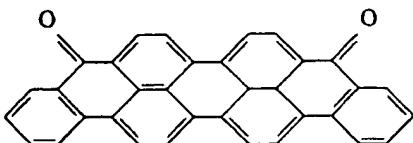


55 7) Der Farbstoff Indigo der folgenden Formel:



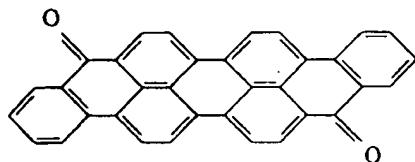
65 (Absorptionsmaximum: 590 nm; Komplementärfarbe: blau in Xylo!).

8) Der Farbstoff Violanthron der folgenden Formel:



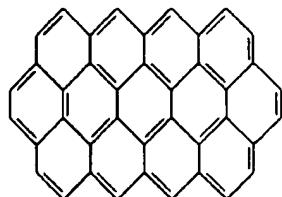
5

(Absorptionsmaxima: 497 nm, 530 nm, 586,5 nm; Komplementärfarbe: rotviolett; löslich in Xylool).
 9) Der Farbstoff Isovianthron der folgenden Formel:



15

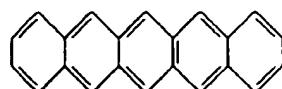
(Absorptionsmaxima: 504,5 nm, 544 nm, 584,5 nm in Xylool; Komplementärfarbe: violett).
 10) Der schwarze Farbstoff Circumanthracen der folgenden Formel:



25

30

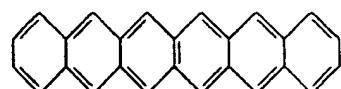
11) Die blaue Verbindung Pentacen der folgenden Formel:



35

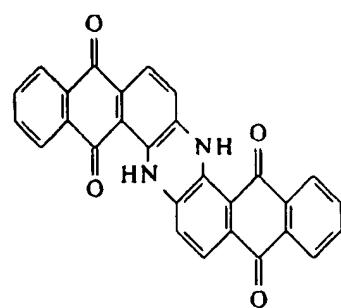
40

12) Die blaugrüne Verbindung Hexacen der folgenden Formel:



45

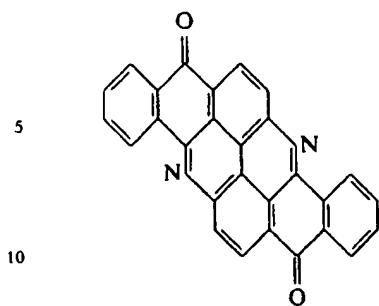
13) Der blaue Farbstoff Indanthron der Strukturformel:



55

60

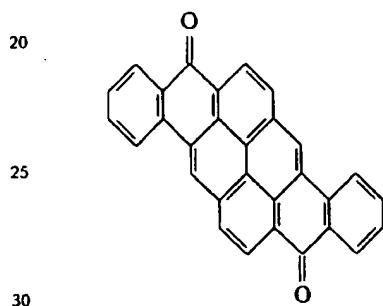
14) Der Farbstoff Flavanthron der Strukturformel:



(Absorptionsmaxima: 511 nm und 841 nm).

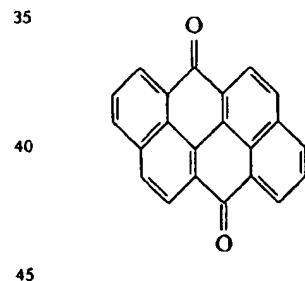
15) Der schwarze Farbstoff Indanthrenschwarz BB, der durch Nitrierung von Violanthron entsteht (Konstitution noch nicht genau bekannt).

16) Der Farbstoff Pyranthron der Strukturformel:

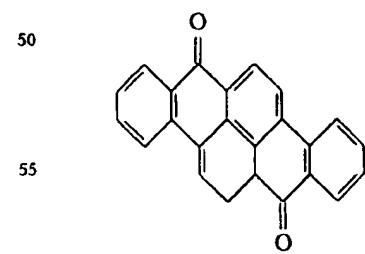


(Absorptionsmaxima: 545,4 nm und 622,0 nm).

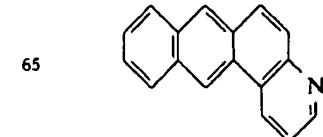
17) Der Farbstoff Anthanthron der Strukturformel:



18) Der Farbstoff Dibenzpyrenchinon der Strukturformel:

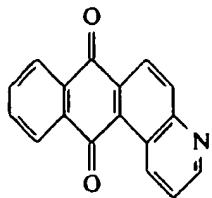


60) 19) Der Benzanthonfarbstoff Anthrachinolin der Strukturformel:



20) Der Farbstoff Anthrachinolinchinon der Strukturformel:

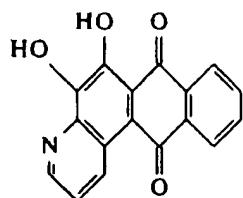
5



10

21) Der Farbstoff Alizarinblau der Strukturformel:

15

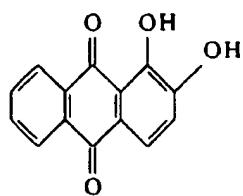


20

25

22) Der Farbstoff Alizarin der Strukturformel:

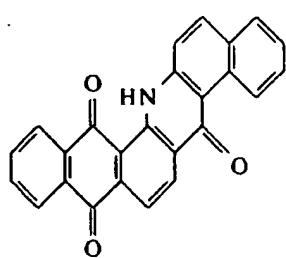
30



35

23) Der Acridonfarbstoff Indanthrenrot RK der Strukturformel:

40

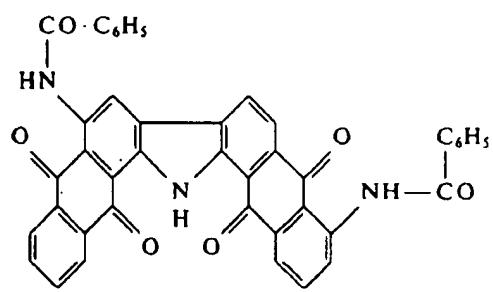


45

50

24) Der Farbstoff Indanthrenbraun R der Strukturformel:

55

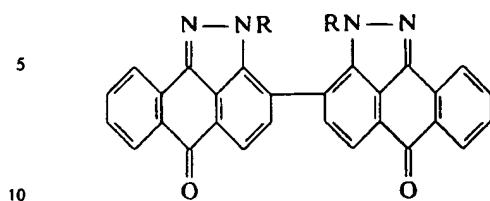


60

65

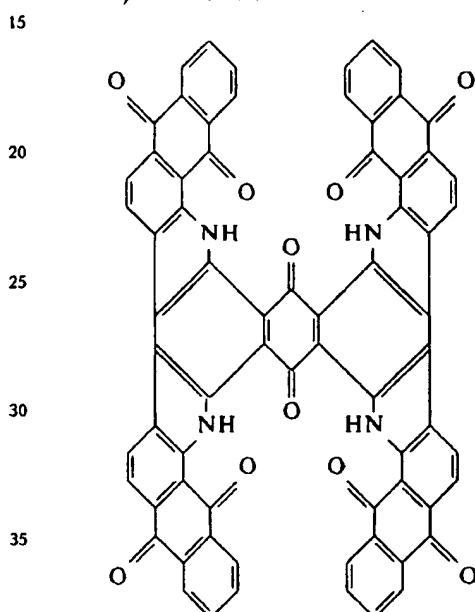
25) Der Farbstoff Dipyrazolanthronyl aus der Reihe der Dialkyldipyrazolanthrone der allgemeinen For-

mel:

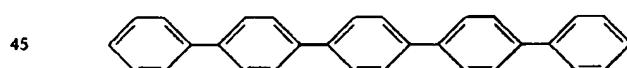


Im Falle des Dipyrazolanthronyls ist R=H. Im Falle des Farbstoffes Indanthrenrubin R bedeutet R die Gruppe C₂H₅.

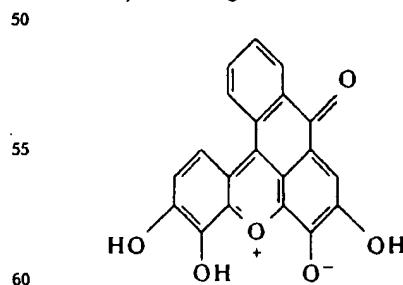
26) Der Farbstoff Indanthrenkhaki 2G (ein Farbstoff aus der Carbazolreihe) der Strukturformel:



27) Die farbigen p-Polyphenylene, z. B. das Quinquephenyl der Strukturformel:
(Komplementärfarbe: gelborange)

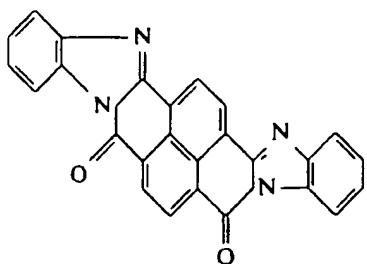


28) Der olivgrüne Farbstoff Cörulein A der Strukturformel:



29) Der Tetracarboximidfarbstoff cis-Indanthrenbordeaux RR der Strukturformel:

65

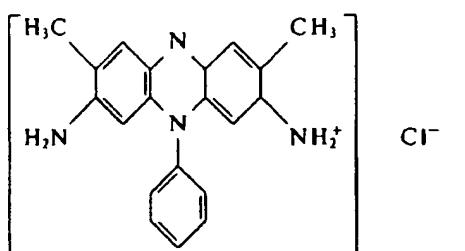


5

10

30) Der Farbstoff Safranin T der Strukturformel:
(Absorptionsmaximum: 539 nm)

15

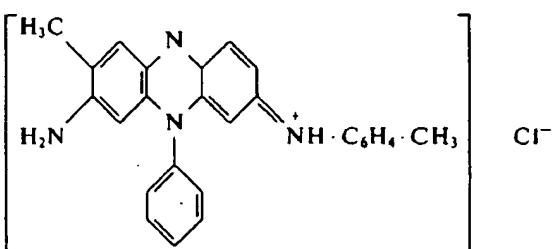


20

25

31) Der Farbstoff Mauvein der Strukturformel:
(Absorptionsmaxima: 543,8 nm, 537,3 nm)

30

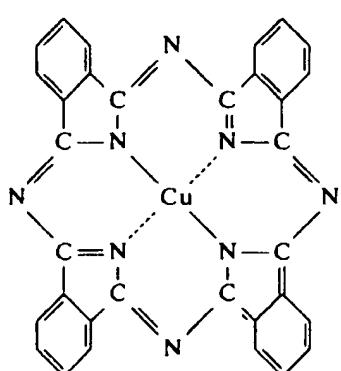


35

40

32) Die Phthalocyaninfarbstoffe, z. B. das tiefblaue Cu-Phthalocyanin der Strukturformel:

45



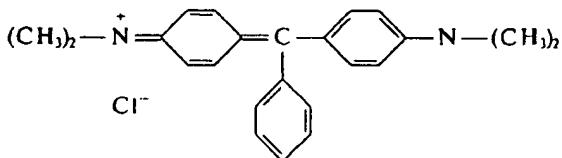
50

55

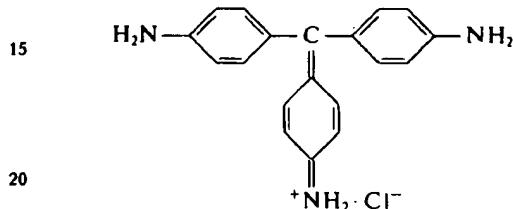
60

33) Der Triphenylmethanfarbstoff Malachitgrün der Formel:
(Absorptionsmaximum: 616,9 nm)

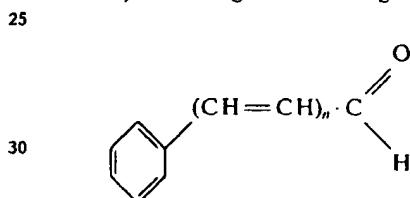
65



10 34) Der Triphenylmethanfarbstoff Rosanilin der Formel:
(Absorptionsmaxima: 546,5 nm, 490 nm)



35) Die farbigen Verbindungen Polyaldehyde, z. B. Phenylpolyenaldehyde der Strukturformel:



(Absorptionsmaxima für n = 4, 5, 6: 390 nm, 405 nm, 430 nm).

35) 36) Die Farbstoffe α -Carotin und β -Carotin.
37) Die carotinoiden Farbstoffe Lycopin, Crocetin und Bixin
(α -Carotin: 10 konjugierte Doppelbindungen, Absorptionsmaximum 524 nm. Crocetin: 7 konjugierte Doppelbindungen, Absorptionsmaximum 482 nm;
Bixin: 9 konjugierte Doppelbindungen, Absorptionsmaximum 523,5 nm).
40) 38) Die Metallkomplexe organischer farbiger Verbindungen und Farbstoffe.

Die vorstehend genannten, eine repräsentative Auswahl darstellenden farbigen Verbindungen und Farbstoffe können je nach spezifischer Aufgabe und erwünschter Wirkung in Abhängigkeit von ihrer Konstitution gezielt eingesetzt werden.

45) Die jeweils spezifische Aufgabe resultiert aus der Art der verwendeten Treibstoffe bzw. Brennstoffe bzw. Oxidatoren, also des Verbrennungssystems sowie aus den konstruktiven Gegebenheiten des Brennkammertyps. Die Besonderheiten der verschiedenenartigen Konstitutionen der Verbindungen der Komponente a ermöglichen eine nuancierte Abstufung und Kombination angestrebter Eigenschaften und Wirkungen durch die spezielle Auswahl, die in Anbetracht der Kompliziertheit des Verbrennungsvorganges und in Anpassung an die jeweils 50) zu modifizierende Aufgabe erforderlich ist. Diesbezüglich soll beispielsweise die Kombinationswirkung hervorgehoben werden, die durch die Verwendung von Metallkomplexen organischer farbiger Verbindungen oder Farbstoffe erzielt werden kann. Einerseits fungieren diese Verbindungen als Energiestrahler, andererseits aktivieren sie infolge ihrer verstärkten katalytischen Wirksamkeit die Verbrennungsreaktion in der Brennkammer. Das Kupfernaphthalocyanin ist ein herausragender spezieller Vertreter dieser anwendungstechnisch bedeutenden, in ihrer chemischen und physikalischen Mannigfaltigkeit interessanten Klasse von Verbindungen, auch 55) wegen der Funktion des Kupfers als sehr wirksamer Oxidationskatalysator in Verbrennungsprozessen. Ferner ist eine zusätzliche Aktivierung der Treibstoffmoleküle und der damit verbundenen Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit und Stabilisierung der Verbrennung dadurch gegeben, daß man solche farbigen Verbindungen oder Farbstoffe als Komponente a in das Verbrennungssystem einführt, die nach Möglichkeit nennenswerte bis hohe Beträge für ihre Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten aufweisen. Verbindungen, die 60) diese Eigenschaften besitzen, induzieren in den sie umgebenden Molekülen, z. B. in Treibstoffmolekülen eine Polarisierung der elektrischen Ladungen, gleichbedeutend mit einem Zuwachs an Energiehöhe und Heranführen an den reaktiven, aktivierten Zustand. Die Größe der Dipolmomente und der Dielektrizitätskonstanten kann bekanntlich aus der chemischen Konstitution der Moleküle grob geschätzt werden. Sie läßt sich aber auch exakt 65) messen und berechnen.

Bei Berücksichtigung der existierenden — fass schon gesetzmäßigen — Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physikalisch-chemischen Eigenschaften und Wirkungen des Verbindungstyps entsprechend Komponente a ist es demnach möglich zur Lösung der jeweils speziellen Aufgaben gemäß der Erfindung, d. h.

zur Beseitigung jeweils spezifischer, graduell unterschiedlicher Instabilitäten der Verbrennung, ganz bestimmte Stoffe oder Stoffkombinationen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht gezielt einzusetzen.

Auch durch die möglichen selektiven Kombinationen der Verbindungen der Komponente *a* mit den Verbindungen der Komponente *b* und den Lösungs- und Suspensionsmitteln der Komponente *c* ist eine beachtliche Variationsbreite der erfundungsgemäßen Anwendung der Additivmischungen gegeben. Diese ist auch erforderlich wegen des unterschiedlichen chemischen und physikalischen Verhaltens der verschiedenen Treibstoffmischungen während des Verbrennungsvorganges in den verschiedenen Brennkammersystemen.

Das Anwendungsprinzip der Erfindung beruht darauf, zunächst den Verbrennungsvorgang von flüssigen Treibstoffmischungen in seinen Abläufen in Versuchsbrennkammern exakt zu studieren. Nach eventuellem Vorliegen von Versuchsergebnissen und Daten über Art, Ursache und Stärke der Instabilitäten der Verbrennung und durch sie bedingte störende und gefährliche Schwingungen, kann unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzungen sowohl der Treibstoffmischungen als auch der potentiell zur Verfügung stehenden Komponenten *a*, *b* und *c* eine gezielte Auswahl von in das Verbrennungssystem einzuführenden Additivmischungen erfolgen, die ein Optimum an Wirksamkeit bezüglich der Beseitigung der Instabilität der Verbrennung für das betreffende System darstellen.

Im Wesen der Erfindung liegt es aber auch, ausgewählte Additivmischungen der genannten Art in solche Treibstoff- und Verbrennungssysteme einzuführen, die einwandfrei ohne auftretende Instabilitäten oder Störungen arbeiten oder bei denen statistisch nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Verbrennunginstabilitäten und mechanischen störenden Schwingungen besteht. In diesen Fällen übernehmen die Additivmischungen nicht nur eine prophylaktische Schutzfunktion, sondern darüber hinaus bewirken sie auch eine Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit und gestalten den Verbrennungsprozeß ökonomischer.

Die erfundungsgemäß zu verwendenden Additivmischungen enthalten als Komponente *b* grenzflächenaktive Stoffe, die, wie oben bereits erwähnt, die Eigenschaft besitzen, die Oberflächenspannung der flüssigen Treibstoffe bzw. Brennstoffe und der flüssigen Oxidatoren zu vermindern.

Im synergistischen Zusammenwirken der beiden Gemischkomponenten *a* und *b* wird eine gleichmäßige und geringere Tröpfchengröße der in die Verbrennungskammer eingedüsten flüssigen Treibstoffe sowie deren schnellere und vollständigere Verdampfung erzielt, gleichbedeutend mit Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit und Stabilisierung der Verbrennung.

Die nachstehend aufgeführten Verbindungen stellen eine aus der großen Anzahl grenzflächenaktiver Stoffe bevorzugte Auswahl von für die Lösung der Aufgabe gemäß Erfindung besonders geeigneter, die Oberflächenspannung der benutzten flüssigen Treibstoffe, Brennstoffe und Oxidatoren vermindernder Verbindungen dar.

Es handelt sich hierbei um folgende Verbindungen:

5

10

15

20

25

30

35

40

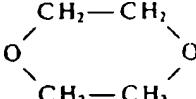
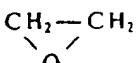
45

50

55

60

65

Verbindung	Formel	F. P., °C	Sdpkt., °C
5. 1. Trimethylenglykol	HO—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ OH	—	212
2. Hexanol	CH ₃ —(CH ₂) ₅ —OH	-52	155,8
3. Laurylalkohol	CH ₃ —(CH ₂) ₁₁ —OH	24	161,5
10. 4. Dipropyläther	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —CH ₃	-122	91
5. Diisopropyläther	(CH ₃) ₂ —CH—O—CH—(CH ₃) ₂	-60	69
15. 6. Dioxan		-11	101
20. 7. Ethylenoxid (Oxiran)		-113	66
8. Mesityloxid	CH ₃ —CO—CH=CH—(CH ₃) ₂	-53	130
9. Acetylaceton	CH ₃ —CO—CH ₂ —CO—CH ₃	-23	138
25. 10. Acrolein	CH ₂ =CH—CH=O	-87	53
11. tert.-Butylmethylketon	(CH ₃) ₃ C—CO—CH ₃	—	106
12. Cyclohexanon	C ₆ —H ₁₀ =O	-31	156
30. 13. Nonylphenoxypropoxyethylenoxid	C ₆ H ₁₉ —C ₆ H ₄ —O—(CH ₂ —CH ₂ —O) _n —H n = 8 bis 16	—	—
14. Fluormethan (Methylfluorid)	CH ₃ F	-142	-79
15. Chlormethan (Methylchlorid)	CH ₃ Cl	-97	-23,7
35. 16. Brommethan (Methylbromid)	CH ₃ Br	-93	4,6
17. Jodmethan (Methyljodid)	CH ₃ J	-64	42,3
18. Chloräthan (Ethylchlorid)	CH ₃ —CH ₂ —Cl	-139	13,1
40. 19. Chlorpropan 1 (Propylchlorid)	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —Cl	-123	46,4
20. 2-Chlorpropan (Isopropylchlorid)	(CH ₃) ₂ —Cl	-117	36,5
21. Ethylamin	C ₂ H ₅ —NH ₂	-80	17
45. 22. Propylamin	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —NH ₂	-83	49
23. Cyclohexylamin	C ₆ H ₁₁ —NH ₂	-18	134
24. Dimethylamin	(CH ₃) ₂ —NH	-96	7,5
50. 25. Trimethylamin	(CH ₃) ₃ —N	-117	3
26. Triäthylamin	(C ₂ H ₅) ₃ —N	-115	89
27. Alkylphenoxypropoxyethylenoxid	C _m H _{2m+1} —C ₆ H ₄ —O—(CH ₂ —CH ₂ —O) _n —H, worin m 1 bis 10 und n 1 bis 16 sein kann.	—	—
55.			

Als die Oberflächenspannung vermindrernde Komponente *b* können in den erfundungsgemäß verwendeten Additivmischungen jeweils einzelne der vorgenannten Verbindungen oder beliebige zweckentsprechende Mischungen derselben fungieren. Die optimale Auswahl der grenzflächenaktiven Stoffe hängt weitgehend von den Zusammensetzungen der Treibstoffe ab, jedoch bleibt auch die chemische Konstitution des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß auf ihre Funktion der Verminderung der Oberflächenspannung der flüssigen Treib- und Brennstoffe und Oxidatoren. Die Auswahl muß nach Möglichkeit so erfolgen, daß ein synergistisches Zusammenwirken aller an der Verbrennungsreaktion beteiligten Stoffe gegeben ist. Der molekulare Aufbau, die Schmelz- und Siedepunkte sowie die Molpolarisationen und die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Verbindungen der Komponente *b* stellen wesentliche Eigenschafts- und Wirkungskriterien dar, die es erlauben, als Zusätze für die verschiedenartigen Treibstoff- bzw. Brennstoffsysteme unschwer die geeigneten Verbindungen auszuwählen.

Die beiden Komponenten *a* und *b* werden in den Lösungsmitteln oder Suspensionsmitteln entsprechend Komponente *c* aufgenommen. In Form einer Lösung oder Suspension werden die erfundungsgemäß verwende-

ten Additivmischungen dann in das Verbrennungssystem eingeführt.

Die Funktion der Komponente *c* wird prinzipiell von den meisten organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen erfüllt, auch von organischen flüssigen Verbindungen und Gemischen flüssiger Verbindungen, die a priori nicht als Lösungsmittel ausgewiesen sind, die aber die Eigenschaft haben, bestimmte feste organische Stoffe, wie diejenigen der Komponente *a*, zu lösen. Während die Verbindungen der Komponente *b* sich sehr gut in den meisten organischen Flüssigkeiten bzw. Lösungsmitteln lösen, sind bestimmte farbige Verbindungen und Farbstoffe der Komponente *a* in verschiedenen Lösungsmitteln schwerlöslich oder unlöslich. Für die Herstellung der erfundungsgemäß verwendbaren Additivmischungen sind aber die im folgenden genannten Flüssigkeiten als Lösungsmittel- und Suspensionsmittelkomponente *c* besonders gut geeignet: aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylnaphthaline, Diphenyle, Polypheyle, Äthylbenzol, n-Propylbenzol, n-Butylbenzol, Isobutylbenzol, n-Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol, Toluol, Xylole, Cumol, Paracymol, Mesitylen; Heptan, Octan, Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, 3-Methylpentan; Alkohole, z. B. Äthanol, Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, sek.-Butylalkohol, tert.-Butylalkohol, Isopentylalkohol, aktiver Amylalkohol ((-)-2-Methyl-1-Butanol), tert.-Pentylalkohol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, α -Phenyläthylalkohol, β -Phenyläthylalkohol; flüssige Phenole, z. B. Alkylarylphenole, vorzugsweise Gemische zwischen Alkylarylphenolen und Kohlenwasserstoffen (es erfolgt kein Auskristallisieren der Farbstoffe); Äther, z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Phenetol, Anisol, Di-n-Butyläther; Amine, z. B. Methylanilin, o-Toluidin, m-Toluidin, m-Chloranilin, 2-Butylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, α -Phenyläthylamin, β -Phenyläthylamin; vorzugsweise Fettamine mit 6 bis 36 C-Atomen, Ätheramine mit mindestens einem O-Atom, insbesondere Gemische aus 15% Fettaminen und Ätheraminen; Methylenechlorid.

Die Löslichkeit der verschiedenartig strukturierten farbigen Verbindungen oder Farbstoffe kann in den zahlreichen als Lösungsmittel fungierenden Flüssigkeiten sehr unterschiedlich sein. In durch systematische Einstellung erhaltenen Lösungsmittelgemischen wird im allgemeinen eine Erhöhung der Löslichkeit für die Verbindungen der Komponente *a* erzielt. Bei der Auswahl des jeweils geeigneten Lösungsmittels sind selbstverständlich die chemischen Konstitutionen sowohl der zu lösenden Verbindungen der Komponente *a* als auch des Lösungsmittels zu berücksichtigen. Die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des zu lösenden Stoffes und das daraus resultierende Lösungsvermögen hängen hauptsächlich von den folgenden konstitutionellen und sich aus ihnen ergebenden physikalischen Eigenschaften ab:

- 1) Art und Anzahl der die jeweiligen Moleküle aufbauenden Atome sowie prozentualer Anteil der einzelnen Atomarten.
- 2) Molekülgroße und Art des Aufbaues der Moleküle (Art der Aufeinanderfolge der Atome, Verbindungsklasse, funktionelle Gruppen).
- 3) Molekülgometrie, insbesondere Konfiguration, Grad der Symmetrie (Art der Ringbildung, Kettenlängen).
- 4) Bindungstypus (Einfachbindungssystem, Doppelbindungssystem, insbesondere konjugierte Doppelbindungssysteme, Ladungsresonanz, Komplexbildungstendenz (Ionenkomplex, semipolarer Komplex, Charge-Transfer-Komplex), Salzbildungstendenz, Wasserstoffbrückenbindung, chemische Bindungskräfte 2. Ordnung, z. B. von der Waals'sche Bindungskräfte, induktive Feldwirkungen).
- 5) Aus der Konstitution sich ergebende physikalische Eigenschaften wie das Dipolmoment, die Molpolarisation und die Dielektrizitätskonstante.

Nach Eruierung der vorstehend genannten Eigenschaften sowohl des Lösungsmittels als auch des zu lösenden Stoffes ist es bei Anwendung bestimmter Regeln und auf Grund theoretischer Überlegungen sowie durch einfache Experimente möglich, für jeden zu lösenden Stoff das optimale Lösungsmittel herauszufinden. Eine Faustregel ist es beispielsweise, daß sich ein Stoff in einem Lösungsmittel um so besser löst, je mehr sich beide in ihren konstitutionellen und physikalischen Eigenschaften ähnlich sind (*similia similibus solvuntur*). Insofern gewisse Verbindungen der Komponente *a* in den angegebenen Lösungsmitteln auch bei höheren Temperaturen schwer löslich sein sollten, ist es erforderlich, stabile kolloidale Lösungen oder Suspensionen dieser Verbindungen herzustellen, indem man sie in Kolloidmühlen zu feinsten Partikelchen vermahlt und sie unter sehr schnelltem, kontinuierlichem Verrühren in das mit der Komponente *b* vermischt Lösungsmittel bzw. Suspensionsmittel langsam und in kleinen, gleichmäßigen Anteilen einträgt.

Die Komponenten *a* und *b* werden in einem Gewichtsverhältnis zueinander von ca. 0,5 bis 10 : 1 eingesetzt. Die Komponente *c* ist in den erfundungsgemäß verwendbaren Additivmischungen in einer Menge vorhanden, die ausreicht, um die Komponenten *a* und *b* vollständig in Lösung zu halten oder um eine stabile kolloidale Lösung oder stabile Suspension der beiden Komponenten bilden zu können.

Die Kombination der beiden Komponenten *a* und *b* wird in einer Menge von ca. 2,5 bis 18 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Brennkammer eingedüst Treib- bzw. Brennstoffes, des Oxidators und der jeweiligen Additivmischung, in das Verbrennungssystem inkorporiert.

Die Einführung der Additivmischungen in das Verbrennungssystem, d. h. in die Treib- oder Brennstoffe und den Oxidator, kann in den Treibstoff- oder Brennstoftanks oder bereits vor dem Füllen derselben durch die üblichen geeigneten Mischverfahren erfolgen.

Die Additivmischungen können aber auch aus einem separaten Behälter für die Zusatzstoffe direkt in die Brennkammer in den Treibstoff bzw. Brennstoff und den Oxidator eingedüst werden, und zwar in gleichmäßiger, symmetrischer Verteilung unmittelbar nach deren Austritt aus den jeweiligen Tanks. Die Austrittsdüsen des Behälters für Zusatzstoffe befinden sich hierbei in optimaler geometrischer Anordnung und geringster Entfernung von den Austrittsdüsen für die Treib- und Brennstoffe und den Oxidator.

Ferner kann das Additivgemisch auch in den Treib- bzw. Brennstoff und in den Oxidator getrennt eingespritzt

werden, und zwar in die Zuführungen zur Brennkammer unmittelbar vor deren Eindüsung in die Brennkammer. Auf diese Weise erfolgt bereits vor der Eindüsung der Flüssigkeiten in die Brennkammer eine gute Durchmischung aller an der Verbrennung teilnehmenden Reaktanten.

Das Einspritzen der Additivmischungen in die Brennkammer aus einem separaten Behälter für Zusatzmischungen hat hauptsächlich auch den Vorteil, daß solche Additivmischungen, die

- 10 1) in Form von Lösungen vorliegen, welche mit gewissen Treib- bzw. Brennstoffen oder Oxidatoren nun keine stabilen, homogenen Lösungen mehr in den Tanks zu bilden vermögen, oder die
- 2) in Form von kolloidalen Lösungen oder Suspensionen vorliegen und deshalb ebenfalls mit Treibstoffen, Brennstoffen und Oxidatoren keine stabilen, homogenen Mischungen zu bilden vermögen,

mit hohem Wirkungsgrad in der Brennkammer die vorgesehene Funktion erfüllen.

Farbige Verbindungen der Komponente *a*, die als Energiestrahlern und Überträger von Licht- und Wärmestrahlung ausgezeichnete Eigenschaften besitzen, sich eventuell jedoch in organischen Lösungsmitteln nur schwer lösen, können durch die letztgenannte Methode dennoch problemlos und erfolgreich im erfundungsgemäßen Sinne verwendet werden.

Es besteht schließlich die Möglichkeit, Additivmischungen, enthaltend farbige Verbindungen der Komponente *a*, die bei Zimmertemperatur in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, bei höheren Temperaturen aber leichtlöslich sind, in dem separaten Behälter für Zusatzstoffe elektrisch bis maximal unterhalb der 20 Siedetemperatur des Lösungsmittels aufzuheizen und dann in die Brennkammer einzudüszen.

Patentansprüche

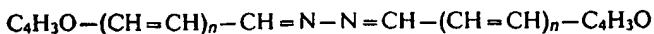
1. Verwendung von Additivmischungen, bestehend aus
 - 25 a) einer oder mehreren von gelb bis tiefschwarz gefärbten organischen Verbindungen, die hochkonjugierte π -Bindungssysteme enthalten und deren langwellige Hauptabsorptionsbanden im Wellenlängenbereich von ca. 350 bis 1200 nm liegen.
 - b) einem oder mehreren organischen grenzflächenaktiven Stoffen zum Zwecke der Verringerung der Oberflächenspannung der nachstehend genannten Flüssigkeiten und
 - 30 c) organischen Lösungs- oder Suspensionsmitteln für die Komponenten *a* und *b*, insbesondere aus der Reihe aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Alkynaphthaline, Diphenyle, Polyphenyle, Äthylphenyle, Äthylbenzol, *n*-Propylbenzol, Isopropylbenzol, *n*-Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol, Toluol, Xylole, Cumol, Paracymol, Mesitylen; aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise *n*-Hexan, 1-Methylpentan, 3-Methylpentan, *n*-Heptan, Isoheptane, *n*-Octan, Isooctane, *n*-Nonan, Isononane, *n*-Decan, Isodecane, *n*-Undecan, Isoundecane, *n*-Dodecane, Isododecane, *n*-Tridecan, Isotridecane; Alkohole, vorzugsweise Methanol, Äthan, 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, Isobutylalkohol, sek.-Butylalkohol, tert.-Butylalkohol, 1-Pentanol, Isopentylalkohol, aktiver Amylalkohol, tert.-Pentylalkohol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, α -Phenyläthylalkohol, β -Phenyläthylalkohol; flüssige Phenole, vorzugsweise Alkylarylphenole, das Auskristallisieren von Farbstoffen verhindernde Gemische aus Alkylarylphenolen und Kohlenwasserstoffen; Äther, vorzugsweise Tetrahydrofuran, Dioxan, Phenetol, Anisol, Diäthylbenzyläther, Di-*n*-Butyläther; Amine, vorzugsweise Methylanilin, o-Toluidin, m-Toluidin, m-Chloranilin, 2-Butylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, α -Phenyläthylamin, β -Phenyläthylamin; vorzugsweise Fettamine mit 6 bis 36 C-Atomen, Ätheramine mit mindestens einem O-Atom, insbesondere Gemische aus 15% Fettaminen und 85% Ätheraminen; Methylchlorid
 - 40 als in flüssige Treib- und Brennstoffe, insbesondere in flüssigen Wasserstoff, Ammoniak, Hydrizin, Alkohole, Amine und/oder Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Kerosin sowie gegebenenfalls auch in den flüssigen Oxidator einzubringendes Mittel zur Erhöhung ihrer Verdampfungs- und ihrer Verbrennungsgeschwindigkeit sowie zur Verbesserung der Verbrennungsstabilität in Raketenbrennkammern für Flüssigkeitsraketen und in Hochleistungsbrenn anlagen, wobei das Mengenverhältnis der Komponenten *a* und *b* zueinander — in Gewichtsteilen — ca. 0,5 bis 10 : 1 beträgt, eine zur vollständigen Lösung der Komponenten *a* und *b* oder zur Herstellung einer stabilen Suspension der Komponenten *a* und *b* ausreichende Menge der als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel fungierenden Komponenten *c* einzusetzen ist und wobei die Kombination der Komponenten *a* und *b* in einer Menge von ca. 2,5 bis 18 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des in die Brennkammer eingedüsten Treib- bzw. Brennstoffes, des Oxidators und der vorgenannten Additivmischung, im Verbrennungssystem enthalten ist.
 - 50 2. Verwendung von Additivmischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente *a* eine oder mehrere gefärbte organische Verbindungen aus der Reihe symmetrische 1, ω -Diphenylpolyene der allgemeinen Formel

60 $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$

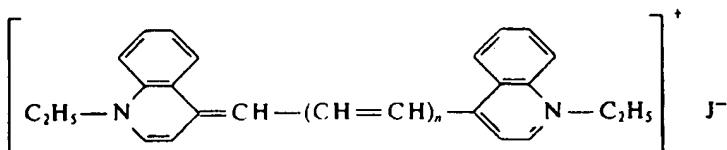
worin *n* 3 bis 8 bedeutet;
symmetrische Diphenylpolyenalazine der allgemeinen Formel

65 $C_6H_5-(CH=CH)_n-CH=N-N=CH-(CH=CH)_n-C_6H_5$

worin *n* 2 bis 4 bedeutet; symmetrische Difurylpolyenalazine der allgemeinen Formel



worin n 1 bis 4 bedeutet; Cyaninfarbstoffe der allgemeinen Formel



worin n 1 bis 4 bedeutet, insbesondere Kryptocyanin; Pernigranilin, Anilinschwarz; Indigofarbstoffe; Vio-
lantron, Isoviolantron, nitriertes Violantron (Indanthrenschwarz BB), Circumanthracen; Benzanthron-
farbstoffe, insbesondere Indanthron, Flavantron, Pyrantron, Perylen, Caledonjadegrün (Indanthrenbril-
lantgrün FFB); Carbazolfarbstoffe, insbesondere Indanthrenbraun R; Dibenzpyrene; Anthanthronfarbstof-
fe, insbesondere Anthanthron; Dibenzpyrenchinone, insbesondere Indanthrenengoldgelb GK; Anthrachino-
lin, Anthrachinolinchinon; Alizarinfarbstoffe; Acridonfarbstoffe; Dialkylpyrazolanthronfarbstoffe; Penta-
cen, Hexacen, Polyacetylene; Carotinoide; Polyphenylene; Cörulein A; Tetracarboximidfarbstoffe; Safran-
in T, Mauvein; Phthalocyaninfarbstoffe, insbesondere Kupferphthalocyanin; Triphenylmethanfarbstoffe,
Phenylpolyenaldehyde, Metallkomplexe organischer farbiger Verbindungen oder Farbstoffe.

3. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a ein
Gemisch aus gleichen Gewichtsanteilen Diphenyloctatetraen, Diphenyldekapentaen, Diphenylodekahexa-
en, Diphenyltetra dekaheptaen und Diphenylhexadekaoctaen.

4. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a ein
Gemisch aus Diphenyldodekahexaen, Diphenyltetra dekaheptaen und Diphenylhexadekaoctaen in einem
Gewichtsverhältnis von 3 : 3 : 1.

5. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a ein
Gemisch aus Diphenylpentadienalazin und Diphenylheptatrienalazin in einem Gewichtsverhältnis von 0,5
bis 2 : 1.

6. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a ein
Gemisch aus Diphenylheptatrienalazin und Diphenylnonatetraenalazin in einem Gewichtsverhältnis von 0,5
bis 2 : 1.

7. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a ein
Gemisch aus Difurylacroleinazin, Difurylpentadienalazin und Difurylheptatrienalazin in einem Gewichts-
verhältnis von 1 : 1 : 1 bis 2.

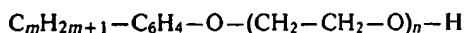
8. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a den
rotstichig schwarzen, ein Absorptionsmaximum bei 830 nm aufweisenden Cyaninfarbstoff Kryptocyanin.

9. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a die
carotinoiden Farbstoffe Crocetin und/oder Bixin.

10. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Komponente a
Gemische roter bis blauer, bis tiefgrüner, bis schwarzer Farbstoffe, deren Absorptionsmaxima im Wellen-
längenbereich von etwa 400 bis etwa 1100 nm liegen, aus der Reihe Flavantron, Pyrantron, Violantron,
Isoviolantron, nitriertes Violantron, Anthanthron, Kryptocyanin, Indigofarbstoffe, Indanthron, Pernigranilin,
Anilinschwarz, Bixin, α -Carotin, Perylen, Dibenzpyren, Dibenzpyrenchinone, wobei die im Bereich
längerer Wellen als 600 nm absorbierenden Farbstoffe zu einem höheren Gewichtsanteil in den jeweiligen
Gemischen vorhanden sind.

11. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1, 2 und 10, enthaltend als Komponente a
Gemische roter bis blauer, bis tiefgrüner, bis schwarzer Farbstoffe, deren Absorptionsmaxima im Wellen-
längenbereich von etwa 500 bis etwa 1000 nm liegen, sowie einzelne Farbstoffe oder Farbstoffgemische
gelber bis gelborangener bis orangefarbener bis roter Komplementärfarbe, deren Absorptionsmaxima im
Wellenlängenbereich von etwa 350 bis etwa 500 nm liegen, aus der Reihe symmetrische Diphenylpolyene,
Diphenylpolyenalazine, Difurylpolyenalazine, Phenylpolyenaldehyde, wobei die beiden sich durch das Ab-
sorptionsspektrum unterscheidenden Farbstofftypen in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2 : 1 in der
organischen Farbstoffkomponente vorliegen.

12. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflä-
chenaktive Gemischkomponente Verbindungen der allgemeinen Formel



worin m 1 bis 10 und n 1 bis 16 sein kann.

13. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflä-
chenaktive Gemischkomponente Verbindungen aus der Reihe Ethylenoxid, Dioxan, Dipropyläther, Diiso-
propyläther.

14. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflä-
chenaktive Gemischkomponente Verbindungen aus der Reihe Hexanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, Tri-
methylenglykol.

15. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflä-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65

60

chenaktive Gemischkomponente Verbindungen aus der Reihe Mesityloxid, Acetylacetone, Acrolein, tert.-Butylmethylketon, Cyclohexanon.

16. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflächenaktive Gemischkomponente Verbindungen aus der Reihe Äthylamin, Propylamin, Cyclohexylamin, 5 Dimethylamin, Trimethylamin, Triäthylamin.

17. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend als organische, grenzflächenaktive Gemischkomponente Verbindungen aus der Reihe Fluormethan, Chlormethan, Brommethan, Jodmethan, Chloräthan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan.

18. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 17 als in flüssige Treib- und Brennstoffe, 10 insbesondere flüssigen Wasserstoff, Kerosin, Hydrazin, Alkohole und/oder Ammoniak einzubringendes Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbrennungsstabilität in Raketenbrennkammern und Hochleistungsbrennanlagen, wobei das Mittel bereits im Treibstoff- oder Brennstoftank inkorporiert ist.

19. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 17 als in flüssige Treib- und Brennstoffe, 15 insbesondere in flüssigen Wasserstoff, Kerosin, Hydrazin, Alkohole und/oder Ammoniak sowie in den flüssigen Oxidator einzubringendes Mittel zur Erhöhung der Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbrennungsstabilität in Raketenbrennkammern und Hochleistungsbrennanlagen, wobei das Mittel aus einem separaten Behälter für die Zusatzstoffe in die Brennkammer unter gleichmäßiger 20 symmetrischer Verteilung in den Treib- bzw. Brennstoff und in den Oxidator eingedüst wird unmittelbar nach deren Austritt aus den jeweiligen Tanks.

20. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 17 und 19 als in flüssige Treib- und Brennstoffe, insbesondere in flüssigen Wasserstoff, Kerosin, Hydrazin, Alkohole und/oder Ammoniak sowie 25 in den flüssigen Oxidator einzubringendes Mittel zur Erhöhung deren Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbesserung der Verbrennungsstabilität in Raketenbrennkammern und Hochleistungsbrennanlagen, wobei das Mittel aus dem separaten Behälter für die Zusatzstoffe in den Treibstoff bzw. Brennstoff und in den Oxidator getrennt in die jeweiligen Flüssigkeitszuführungen zur Brennkammer 30 unmittelbar vor deren Eindüsing in die Brennkammer eingespritzt wird.

21. Verwendung einer Additivmischung nach den Ansprüchen 1 bis 17, 19 und 20 als in flüssige Treib- und Brennstoffe, insbesondere in flüssigen Wasserstoff, Kerosin, Hydrazin, Alkohole und/oder Ammoniak sowie 35 in den flüssigen Oxidator einzubringendes Mittel zur Erhöhung deren Verdampfungs- und Verbrennungsgeschwindigkeit sowie der Verbesserung der Verbrennungsstabilität in Raketenbrennkammern und Hochleistungsbrennanlagen, wobei das Mittel in dem separaten Behälter für Zusatzstoffe elektrisch bis maximal unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels aufgeheizt wird und anschließend in die Brennkammer eingedüst wird.

35

40

45

50

55

60

65